



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ³ : C23C 1/02; C22C 18/00	AI	(11) Numéro de publication internationale: WO 83/ 00885 (43) Date de publication internationale: 17 mars 1983 (17.03.83)
--	----	---

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/BE82/00019

(22) Date de dépôt international: 6 septembre 1982 (06.09.82)

(31) Numéro de la demande prioritaire: 6/47518

(32) Date de priorité: 7 septembre 1981 (07.09.81)

(33) Pays de priorité: BE

(71)(72) Déposants et inventeurs: RADTKE, Schrade, F. [US/US]; 76, Soundview Lane, New Canaan, CT 06840 (US). SERVAIS, Jean-Pierre [BE/BE]; 10, rue des Fabriques, B-4370 Waremmes (BE). LEROY, Vincent [BE/BE]; 55/071, quai de Rome, B-4000 Liège (BE).

(74) Mandataire: LACASSE, Lucien, Emile; Centre de Recherches Métallurgiques asbl., 11, rue Ernest Solvay, B-4000 Liège (BE).

(81) Etats désignés: AT (brevet européen), AU, BR, CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK, FI, FR (brevet européen), GB (brevet européen), JP, NO, SE (brevet européen), SU, US.

Publiée

*Avec rapport de recherche internationale.
Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.*

(54) Title: IMPROVEMENTS TO GALVANIZING PROCESS OF SHEET STEEL OR STEEL PLATES

(54) Titre: PERFECTIONNEMENTS AUX PROCÉDES DE GALVANISATION DES TOLES OU BANDES EN ACIER

(57) Abstract

A metal sheet from which the iron oxides have been removed by reduction in a protective atmosphere and being at a temperature slightly higher (for example 490°C) than the melting temperature of the zinc bath, is introduced in a conventional liquid zinc bath, said zinc containing, however, Mischmetall in a proportion comprised between 0.01 % and 0.5 %, and preferably between 0.02 % and 0.08 %.

(57) Abrégé

On introduit dans un bain de zinc liquide usuel, une tôle débarrassée de ses oxydes de fer, par réduction en atmosphère protectrice et se trouvant à une température un peu supérieure (par exemple 490°C) à celle de fusion du bain de zinc, le dit zinc contenant toutefois du Mischmetall dans une proportion comprise entre 0,01 % et 0,5 % et de préférence entre 0,02 % et 0,08 %.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

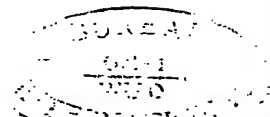
AT	Autriche	KP	République populaire démocratique de Corée
AU	Australie	LI	Liechtenstein
BE	Belgique	LK	Sri Lanka
BR	Brésil	LU	Luxembourg
CF	République Centrafricaine	MC	Monaco
CG	Congo	MG	Madagascar
CH	Suisse	MW	Malawi
CM	Cameroun	NL	Pays-Bas
DE	Allemagne, République fédérale d'	NO	Norvège
DK	Danemark	RO	Roumanie
FI	Finlande	SE	Suède
FR	France	SN	Sénégal
GA	Gabon	SU	Union soviétique
GB	Royaume-Uni	TD	Tchad
HU	Hongrie	TG	Togo
JP	Japon	US	Etats-Unis d'Amérique

Perfectionnements aux procédés de galvanisation des tôles ou bandes en acier.

La présente invention se rapporte à des perfectionnements aux procédés de galvanisation des tôles ou bandes en acier, spécialement la galvanisation obtenue par trempage dans un bain de zinc liquide usuel, c'est-à-dire pouvant contenir par exemple jusqu'à 0,5 % d'aluminium et jusqu'à 1 % de plomb.

Il présente le grand avantage de pouvoir être applicable aux aciers au carbone ou faiblement alliés, calmés à l'aluminium et/ou au silicium et de ce fait, aux aciers dont les lingots ont été obtenus par coulée continue.

Un procédé connu de galvanisation de tôles ou bandes d'acier consiste, comme on le sait, à préchauffer les dites tôles ou bandes à une température de l'ordre de 700°C, sous une



atmosphère composée de $N_2 + 5 \% H_2$, puis à les immerger dans le bain de zinc liquide, pendant un temps approprié. Ce procédé connu est utilisable de façon continue ou discontinue.

On a cependant constaté que ce procédé ne donnait pas de résultat satisfaisant en ce qui concerne son application aux aciers calmés à l'aluminium et/ou au silicium, et donc aux aciers de coulée continue. Il est en effet apparu que pour ceux-ci, la mouillabilité du zinc sur l'acier était médiocre et conduisait par manque d'adhérence du zinc, à la formation de zones non ou mal galvanisées sur l'acier, défaut qui ne pouvait être accepté.

Un tel inconvénient n'existait cependant pas dans un autre procédé connu, par exemple dans le brevet belge n° 829.402. Dans celui-ci, on faisait mention d'un cycle de prétraitement de l'acier, comportant une phase de préchauffage à une température de $593^{\circ}C$ à $913^{\circ}C$ dans une atmosphère oxydante vis-à-vis du fer, suivie d'une phase de maintien à température de $815^{\circ}C$ à $927^{\circ}C$, dans une atmosphère réductrice. Suit alors un refroidissement jusqu'à $490^{\circ}C$ et une immersion dans du zinc liquide usuel.

Grâce à ce procédé, on obtenait certes, même pour des aciers calmés à l'aluminium et/ou au silicium, une galvanisation satisfaisante, mais en même temps, naissaient deux nouveaux inconvénients, à savoir d'une part, le coût de la surchauffe de la tôle qui pouvait devoir être portée à $815^{\circ}C$ et parfois plus haut encore et d'autre part, les inconvénients que présentait une atmosphère contenant $30 \% d'H_2$.

La présente invention a pour objet un procédé grâce auquel, sans devoir chauffer la tôle à de telles températures et sans utiliser une atmosphère présentant de tels inconvénients, on peut obtenir, sur une tôle ou une bande en acier calmé à l'aluminium et/ou au silicium, une galvanisation ne présentant pas les défauts susmentionnés.

Le procédé faisant l'objet de la présente invention est essentiellement caractérisé en ce qu'on introduit dans un bain de zinc liquide usuel une tôle débarrassée de ses oxydes de fer par réduction en atmosphère protectrice et se trouvant à une température un peu supérieure (par exemple 490°C) à celle de fusion du bain de zinc, le dit zinc contenant toutefois du Mischmetall dans une proportion comprise entre 0,01 % et 0,5 % et de préférence entre 0,02 % et 0,08 %.

Il a été constaté que cet apport de Mischmetall favorisait l'adhérence du zinc sur l'acier et cela pour des aciers ordinaires et pour des aciers quelque peu alliés, même si ceux-ci étaient calmés à l'aluminium et/ou au silicium.

Comme Mischmetall, on peut utiliser avec avantage celui contenant en majeure partie du lanthane ou celui contenant en majeure partie du cérium, ou un mélange des deux.

A titre d'exemple, une tôle d'acier répondant à la composition centésimale ci-après, exprimée en 10^{-3} % :

C = 43	S = 11
Mn = 240	Al = 53
Si = 26	Cr = 31
P = 24	Cu = 52
	Fe = solde

à été soumis au cycle thermique suivant :

- montée en température jusqu'à 700°C en 40 secondes dans une atmosphère $N_2 + 5\% H_2$ et un point de rosée = + 20°C,
- maintien à 700°C - 720°C pendant 60 secondes, dans une atmosphère $N_2 + 5\% H_2$ et un point de rosée = - 20°C,
- refroidissement de 700 - 720°C à 490°C en 30 secondes sous la même atmosphère.

La tôle a ensuite été immergée pendant 5 secondes dans un bain de zinc liquide contenant 0,1 % d'aluminium et 0,5 % de plomb, ce que l'on peut considérer comme un zinc usuel; on a constaté que l'adhérence du zinc sur l'acier n'était pas satisfaisante (présentait des zones non ou mal galvanisées). Ce défaut a toutefois disparu dès que l'on a introduit dans le bain de galvanisation, du Mischmetall dans une proportion de 0,04 %.

Cet exemple montre que le procédé de l'invention permet d'obtenir une galvanisation satisfaisante, sans préchauffage excessif (700°C) et sans devoir faire usage d'une atmosphère de protection dont la teneur en hydrogène pourrait s'avérer dangereuse.

Il n'est pas inutile de signaler ici que le procédé de l'invention peut être continu ou non.

Par ailleurs, le domaine de l'invention couvre également l'alliage de zinc contenant du Mischmetall, selon les indications renseignées dans la présente description.

Revendications de brevet.

1. Procédé de galvanisation des tôles ou bandes en acier, caractérisé en ce qu'on introduit dans un bain de zinc liquide usuel, une tôle débarrassée de ses oxydes de fer, par réduction en atmosphère protectrice et se trouvant à une température un peu supérieure (par exemple 490°C) à celle de fusion du bain de zinc, le dit zinc contenant toutefois du Mischmetall dans une proportion comprise entre 0,01 % et 0,5 %, et de préférence entre 0,02 % et 0,08 %.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'acier est faiblement allié.
3. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'acier est calmé à l'aluminium et/ou au silicium.
4. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le Mischmetall contient principalement du lanthane.
5. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le Mischmetall contient principalement du cérium.
6. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le Mischmetall contient principalement du lanthane et du cérium.
7. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il est continu.

- 6 -

8. Alliage constitué de zinc usuel, caractérisé en ce qu'il comporte en outre du Mischmetall, soit à base de lanthane, soit à base de cérium, soit à base de lanthane et de cérium dans les proportions indiquées dans la revendication 1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/BE 82/00019

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ³ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC <div style="text-align: center; padding: 5px;">Int.Cl.³: C 23 C 1/02; C 22 C 18/00</div>																										
II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: center; padding: 5px;">Minimum Documentation Searched ⁴</div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 25%; padding: 5px;">Classification System</th> <th style="padding: 5px;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Int.Cl.³:</td> <td style="padding: 5px;">C 23 C 1/00; C 22 C 18/00</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; padding: 5px;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵</div>			Classification System	Classification Symbols	Int.Cl. ³ :	C 23 C 1/00; C 22 C 18/00																				
Classification System	Classification Symbols																									
Int.Cl. ³ :	C 23 C 1/00; C 22 C 18/00																									
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Category ⁶</th> <th style="width: 70%; padding: 5px;">Citation of Document, ¹⁵ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷</th> <th style="width: 20%; padding: 5px;">Relevant to Claim No. ¹⁸</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">FR, A, 2078812 (CNRM) 5 November 1972, see claims 1-3</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">US, A, 3383297 (E.EBERIUS) 14 May 1968, see claims 1-4, 7, 13</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">8,1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">US, A, 3527601 (G.S. FOERSTER) 8 September 1970, see claims 1,3</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">BE, A, 882431 (CNRM) 25 September 1980, see claims 1-12</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">1,4-6,8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">FR, A, 1530948 (COMINCO) 28 June 1968, see abstract 10,4⁰, 7⁰; page 8, table V; page 3, right-hand column, first paragraph</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">LU, A, 0081061 (CNRM) 8 October 1980, see claims 1,6</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">1,5,8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">P,Y</td> <td style="padding: 5px;">WO, A, 81/02748 (S.F. RADTKE) 1st October 1981, see claims 1-19, page 6, lines 17-35</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">1,4-8</td> </tr> </table>			Category ⁶	Citation of Document, ¹⁵ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸	X	FR, A, 2078812 (CNRM) 5 November 1972, see claims 1-3	8	Y	US, A, 3383297 (E.EBERIUS) 14 May 1968, see claims 1-4, 7, 13	8,1	Y	US, A, 3527601 (G.S. FOERSTER) 8 September 1970, see claims 1,3	8	Y	BE, A, 882431 (CNRM) 25 September 1980, see claims 1-12	1,4-6,8	Y	FR, A, 1530948 (COMINCO) 28 June 1968, see abstract 10,4 ⁰ , 7 ⁰ ; page 8, table V; page 3, right-hand column, first paragraph	1	Y	LU, A, 0081061 (CNRM) 8 October 1980, see claims 1,6	1,5,8	P,Y	WO, A, 81/02748 (S.F. RADTKE) 1st October 1981, see claims 1-19, page 6, lines 17-35	1,4-8
Category ⁶	Citation of Document, ¹⁵ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸																								
X	FR, A, 2078812 (CNRM) 5 November 1972, see claims 1-3	8																								
Y	US, A, 3383297 (E.EBERIUS) 14 May 1968, see claims 1-4, 7, 13	8,1																								
Y	US, A, 3527601 (G.S. FOERSTER) 8 September 1970, see claims 1,3	8																								
Y	BE, A, 882431 (CNRM) 25 September 1980, see claims 1-12	1,4-6,8																								
Y	FR, A, 1530948 (COMINCO) 28 June 1968, see abstract 10,4 ⁰ , 7 ⁰ ; page 8, table V; page 3, right-hand column, first paragraph	1																								
Y	LU, A, 0081061 (CNRM) 8 October 1980, see claims 1,6	1,5,8																								
P,Y	WO, A, 81/02748 (S.F. RADTKE) 1st October 1981, see claims 1-19, page 6, lines 17-35	1,4-8																								
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁴ Special categories of cited documents: ¹⁵</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>																										
IV. CERTIFICATION <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of the Actual Completion of the International Search ¹⁹ <div style="text-align: center; padding: 5px;">16 December 1982 (16.12.82)</div> </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of Mailing of this International Search Report ² <div style="text-align: center; padding: 5px;">05 January 1983 (05.01.83)</div> </td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;"> International Searching Authority ¹ <div style="text-align: center; padding: 5px;">European Patent Office</div> </td> <td style="padding: 5px;"> Signature of Authorized Officer ²⁰ </td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search ¹⁹ <div style="text-align: center; padding: 5px;">16 December 1982 (16.12.82)</div>	Date of Mailing of this International Search Report ² <div style="text-align: center; padding: 5px;">05 January 1983 (05.01.83)</div>	International Searching Authority ¹ <div style="text-align: center; padding: 5px;">European Patent Office</div>	Signature of Authorized Officer ²⁰																				
Date of the Actual Completion of the International Search ¹⁹ <div style="text-align: center; padding: 5px;">16 December 1982 (16.12.82)</div>	Date of Mailing of this International Search Report ² <div style="text-align: center; padding: 5px;">05 January 1983 (05.01.83)</div>																									
International Searching Authority ¹ <div style="text-align: center; padding: 5px;">European Patent Office</div>	Signature of Authorized Officer ²⁰																									

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/BE 82/00019

Demande internationale N° PCT/EE 02/00000

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ³

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

CIB.³: C 23 C 1/02; C 22 C 18/00

II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ

Documentation minimale consultée ⁴

Système de classification	Symboles de classification
CIB. ³ :	C 23 C 1/00; C 22 C 18/00

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁵

III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS ¹⁴

Catégorie *	Identification des documents cités, ¹⁵ avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹⁷	N° des revendications visées ¹⁸
X	FR, A, 2078812 (CNRM) 5 novembre-1972, voir revendications 1-3 --	8
Y	US, A, 3383297 (E. EBERIUS) 14 mai 1968, voir revendications 1-4,7,13 --	8,1
Y	US, A, 3527601 (G.S. FOERSTER) 8 septembre 1970, voir revendications 1,3 --	8
Y	BE, A, 882431 (CNRM) 25 septembre 1980, voir revendications 1-12 --	1,4-6,8
Y	FR, A, 1530948 (COMINCO) 28 juin 1968, voir résumé 1°,4°,7°; page 8, tableau V; page 3, colonne de droite, premier paragraphe --	1
Y	LU, A, 0081061 (CNRM) 8 octobre 1980, voir revendications 1,6 --	1,5,8
P,Y	WO, A, 81/02748 (S.F. RADTKE) 1er octobre 1981, voir revendications 1-19; page 6, lignes 17-35	1,4-8

* Catégories spéciales de documents cités: ¹⁵

- «A» document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- «E» document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- «L» document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- «O» document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- «P» document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée
- «T» document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- «X» document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive
- «Y» document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.
- «Z» document qui fait partie de la même famille de brevets

IV. CERTIFICATION

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée ¹	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale ²
16 décembre 1982	05 janvier 1983
Administration chargée de la recherche internationale ¹	Signature du fonctionnaire autorisé ²
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	G.L.B. K. J. denberg